अध्याय–17
आयतनात्मक अनुमापन
VOLUMETRIC TITRATION

अम्लमिति एवं क्षारकमिति द्वि अनुमापन (Acidimetry and Alkalimetry Double Titration) –

गुणात्मक विश्लेषण में यौगिकों के तत्वों और मूलकों को उनके विशेष गुणों अथवा विशेष अभिक्रियाओं के प्रेक्षण द्वारा ज्ञात किया जाता है। आयतनी आकलन परिमाणात्मक विश्लेषण की एक मुख्य शाखा है। इसमें पदार्थों की मात्रा का, उनके या उनके विलयनों के आयतन के सही मापन द्वारा परिकलन किया जाता है।

17.1 अम्लमिति –

मुक्त क्षारक अथवा दुर्बल अम्लों के लवणों के जल अपघटन द्वारा बने क्षारकों का मानक अम्ल विलयन से अनुमापन को **अम्लमिति** कहते हैं।

17.2 क्षारकमिति –

मुक्त अम्ल अथवा क्षारकों के लवणों के जल अपघटन द्वारा बने अम्लों का मानक क्षारक विलयन से अनुमापन को **क्षारकमिति** कहते हैं।

17.3 अम्ल–क्षारक अनुमापन (Acid-Base Titration) –

तुल्य अनुपात के नियमानुसार जब पदार्थ अभिक्रिया करते हैं तब यह अभिक्रिया उनके तुल्यांकी भारों के अनुपात में होती है। अतः समान सान्द्रता वाले विलयनों के समान आयतन एक दूसरे से पूर्ण रूप से अभिक्रिया करेंगे अर्थात् एक ग्राम तुल्यांकी भार HCl + एक ग्राम तुल्यांकी भार NaOH $\rightarrow$ एक ग्राम तुल्यांकी भार NaCl + एक ग्राम तुल्यांकी भार H_2O

अर्थात् यदि अभिक्रिया में प्रयुक्त अभिकर्मक की सान्द्रता समान हो तो

$$HCl(\ell) + NaOH(\ell) \rightarrow NaCl(\ell) + H_2O(\ell)$$

1 आयतन	1 आयतन	1 आयतन	1 आयतन
1 L	1 L	1 L	1 L
(V mL)	(V mL)	(V mL)	(V mL)

अतः यदि उपर्युक्त अभिक्रिया में प्रयुक्त दो विलयनों में से एक की सान्द्रता ज्ञात हो तो उसके आयतनों का अनुमापन कर दूसरे की सान्द्रता अर्थात् निश्चित आयतन में मात्रा ज्ञात की जा सकती है। अतः पदार्थों के विलयनों के अनुमापन द्वारा पदार्थ की मात्रा के आंकलन को **आयतनी परिमापन** कहते हैं।

अन्तिम बिन्दु – अम्ल तथा क्षारकों के विलयन की सान्द्रता ज्ञात करने के लिए अन्तिम बिन्दु का सही–सही ज्ञात होना परम आवश्यक है। अतः अम्ल और क्षारक के अनुमापन में अभिक्रिया के अन्तिम बिन्दु को ज्ञात करने के लिए फीनॉलफ्थेलिन या मेथिल ओरेंज के विलयन का प्रयोग किया जाता है। इन पदार्थों का रंग, पदार्थ के अम्लीय या क्षारकीय गुणों पर निर्भर करता है अर्थात् –

फीनॉलफ्थेलिन + अम्ल $\rightarrow$ रंगहीन
फीनॉलफ्थेलिन + क्षारक $\rightarrow$ गुलाबी
मेथिल ओरेंज + अम्ल $\rightarrow$ गुलाबी
मेथिल ओरेंज + क्षारक $\rightarrow$ पीला

अतः इन पदार्थों की उपस्थिति से अभिक्रिया के प्रारम्भ में विलयन अम्लीय या क्षारकीय है, ज्ञात किया जा सकता है। इसी प्रकार अभिक्रिया के अन्त में विलयन की प्रकृति का अनुमान इन सूचकों के रंग परिवर्तन के आधार पर किया जा सकता है। अतः इनको **अम्ल–क्षारक सूचक** कहते हैं।

17.3.1 आयतनी विश्लेषण में उपयोग में आने वाले उपकरण (Apparatuses used in Volumetric Analysis) –

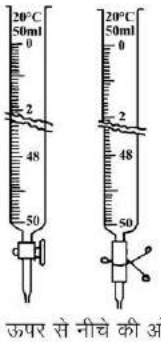
अनुमापन के लिए मुख्यतः निम्नलिखित उपकरणों का उपयोग होता है– (1) ब्यूरेट (2) पिपेट (3) बीकर या शंकुरूपी फ्लास्क

(4) कीप (5) ड्रॉपर (6) आयतनी फ्लास्क और (7) कुछ बोतलें।

कांच के उपकरणों को स्वच्छ करना – कांच के प्रत्येक उपकरण को पुर्णतः स्वच्छ करना चाहिए और चिकनाई या अन्य किसी प्रकार के धब्बे हटा देने चाहिए। ऐसा करने के लिए उन्हें सोडियम कार्बोनेट विलयन से धोते हैं। क्रोमिक अम्ल ($K_2Cr_2O_7$ + सान्द्र H_2SO_4) से भी कांच के उपकरण साफ किए जाते हैं। जिस उपकरण को साफ करना हो तो उसे क्रोमिक अम्ल के सान्द्र विलयन से भर दो और कुछ समय (यदि सम्भव हो सके तो रात भर) तक क्रोमिक अम्ल को उसी उपकरण में रहने दो। अब क्रोमिक अम्ल को वापस निकाल दो और उपकरण को पहले कई बार साफ जल से धो लो और अन्त में दो–तीन बार आसुत जल से भी साफ कर लो।

प्रक्षालन या खंगालना – ब्यूरेट, पिपेट और बोतलों में विलयन लेने से पहले उनकी अन्दर की सतह को उन विलयनों से, जो उनमें लेने हों, पूर्णतः भिगो लेना चाहिए। इस क्रिया को प्रक्षालन या खंगालना कहते हैं। इसके लिए उपकरण में 2–3 mL विलयन लेकर इस प्रकार ऊपर–नीचे, आड़ा–तिरछा घुमाओ कि भीतर की पूरी सतह उस विलयन से भीग जाए। अब इस विलयन को सिंक में फेंक दो। इस क्रिया को कम से कम दो बार दोहराना चाहिए। ऐसा कर लेने से उपकरण की भीतरी सतह पर जल की लगी हुई बूंदों के कारण विलयन की सान्द्रता में कोई अन्तर नहीं पड़ेगा और हमारे मापे हुए आयतन से परिकलन करने में अशुद्धि नहीं होगी। जिस बीकर या शंकुरूपी फ्लास्क में अनुमापन करते हैं उसे कभी भी विलयन से मत खंगालो। उसे केवल आसुत जल से ही धो लेना पर्याप्त होगा।

ब्यूरेट – यह एक लम्बी और समान व्यास वाली कांच की नली होती है जिसके निचले सिरे पर कांच की टोंटी लगी होती है। कांच की टोंटी के स्थान पर एक छोटी सी रबड़ की नली लगाकर उस पर पिंच कॉक भी लगा देते हैं। (चित्र 17.1)



चित्र 17.1 : ब्यूरेट

नली पर ऊपर से नीचे की ओर mL और उसके दसवें भाग तक के चिह्न अंकित रहते हैं। साधारणतः 50 mL के ब्यूरेट काम में लाए जाते हैं। ब्यूरेट की सहायता से किसी ज्ञात आयतन का द्रव बाहर निकाला जाता है। द्रव निकालने से पहले और बाद में दोनों ही बार नली पर अंकित चिह्न पढ़ लिए जाते हैं। इन दो चिह्नों का अन्तर ही निकाले हुए द्रव के आयतन के बराबर होता है।

सावधानियां – ब्यूरेट का सही प्रयोग करने के लिए निम्नलिखित सावधानियां बरतनी चाहिए –

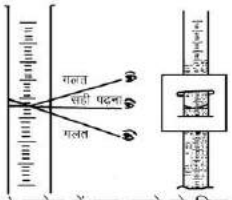
(1) ब्यूरेट अन्दर और बाहर से साफ होनी चाहिए। सफाई उसी प्रकार करते हैं जैसा कि ऊपर बताया जा चुका है। यदि आवश्यक हो तो सोडियम कार्बोनेट के घोल को डालकर एक लम्बे हैंडिल वाले ब्रुश से भी साफ किया जाता है। इसके खंगालने के लिए इसमें 5–10 mL विलयन लो और इसका मुंह अंगूठे से बन्द करके इस तरह घुमाओ कि भीतर की पूर्ण सतह उस विलयन से भीग जाए। अब ब्यूरेट को सीधा करके टोंटी या पिंच कॉक को खोलकर विलयन बाहर निकाल दो। ऐसा एक–दो बार करो और फिर स्टैण्ड में सीधा लगा दो।

(2) ब्यूरेट में जल भरकर देख लो कि जल टपक तो नहीं रहा है। यह भी देखो कि उसकी टोंटी भी अच्छी तरह बिना जल टपकाए हुए घूमती है या नहीं, यदि अच्छी तरह न घूमती हो तो निकालकर उसमें कुछ ग्रीस या वैसलीन लगा लो। ग्रीस इतना और इस प्रकार लगाओ कि टोंटी का छेद रुकने न पाए।

(3) कभी–कभी ब्यूरेट की जेट में वायु के बुलबुले रह जाते हैं। इन्हें निकालने के लिए कांच की टोंटी या पिंच कॉक को हल्के झटके से खोलते हैं। वायु के बुलबुले हटाए बिना ब्यूरेट को उपयोग नहीं करना चाहिए।

(4) ब्यूरेट से बीकर या फ्लास्क में द्रव डालते समय अन्त में जब टोंटी बन्द कर दी जाती है तो कभी–कभी एक बूंद ब्यूरेट की जेट से लटकी रहती है। इसको बीकर या फ्लास्क में लेने के लिए बूंद को उनकी भीतरी सतह से जेट को छुआ दो।

(5) ब्यूरेट को पढ़ते समय आंखों को ठीक द्रव की सतह के सामने रखो। ऊपर–नीचे आंख रखने से पाठ्यांक त्रुटिपूर्ण आते हैं (चित्र 17.2)। यदि आवश्यकता हो तो ब्यूरेट पढ़ते समय ब्यूरेट के पीछे कागज रख लो। इससे द्रव की सतह, अंकित चिह्न एवं मेनिस्कस और भी स्पष्ट लगेंगे।



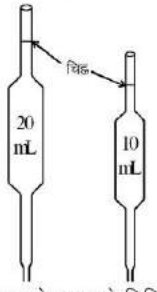
चित्र 17.2 : ब्यूरेट से सही पाठ्यांक पढ़ने का तरीका

(6) ब्यूरेट में द्रव भरने के लिए कीप (जिसे विलयन से पहले ही खंगाल लिया जाता है) का भी उपयोग करते हैं परन्तु अनुमापन करते समय कीप को हटा देना चाहिए।

(7) कार्य समाप्त करने के तुरन्त पश्चात् ब्यूरेट को जल से कई बार धोकर साफ कर लेना चाहिए और स्टैण्ड में उल्टा लगाकर

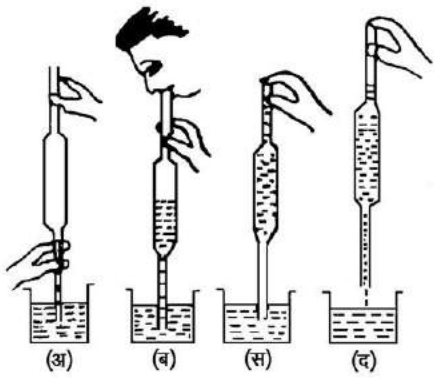
रख देना चाहिए (अर्थात् जेट ऊपर और मुंह नीचे) ऐसा करने से कोई गन्दगी, रेत आदि उसके अन्दर नहीं गिर पाती। कुछ वस्तुएँ विशेषकर क्षारक (जैसे NaOH, KOH आदि) कांच से बहुत समय तक सम्पर्क में रहने से क्रिया करते हैं जिससे कभी–कभी ब्यूरेट की टोंटी का घूमना बन्द हो जाता है और ब्यूरेट खराब हो जाता है।

पिपेट – यह एक कांच की पतली एवं लम्बी नली होती है जिसके मध्य भाग में फूला हुआ बल्ब और नीचे के भाग में जेट या तुण्ड होता है। बल्ब के ऊपर की नली पर एक गोल चिह्न खुदा रहता है (चित्र 17.3)। एक निश्चित् आयतन निकालने के लिए द्रव को इस चिह्न तक भरना होता है। बल्ब पर इस चिह्न तक का आयतन अंकित रहता है। साधारणतः 10, 20 या 25 mL आयतन के पिपेट काम में लाए जाते हैं।



चित्र 17.3 : पिपेट

पिपेट का उपयोग द्रव के निश्चित् आयतन को एक पात्र से दूसरे पात्र में निकालने के लिए किया जाता है।

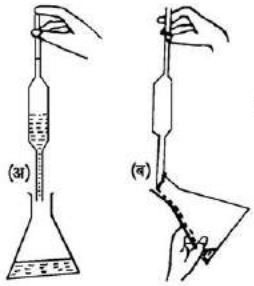


चित्र 17.4 : पिपेट से विलयन निकालना

प्रयोग में लाने से पहले पिपेट को स्वच्छ करके उस द्रव से खंगालो जिसको इसकी सहायता से एक से दूसरे पात्र में लाना है। अब पिपेट के तुण्ड को द्रव में डुबाकर दूसरे सिरे से धीरे–धीरे खींचो। जब द्रव चिह्न के ऊपर आ जाए तब मुंह हटाकर तुरन्त पिपेट के ऊपरी सिरे को तर्जनी उंगली से बन्द कर लो। अब उंगली को धीरे–धीरे ढीला करो और द्रव को बूंद–बूंद कर निकलने दो। जब द्रव का मेनिस्कस चिह्न से छूने लगे तो उंगली को जोर से दबाकर द्रव का निकलना बन्द कर दो (चित्र 17.4)।

अब इसको इसी अवस्था में बीकर या अनुमापन फ्लास्क के ऊपर ले जाओ और उंगली हटा लो। पिपेट के जेट को अनुमापन फ्लास्क की दीवार पर लगा कर द्रव को धीरे–धीरे निकलने दो (चित्र 17.5) जब सारा द्रव निकल जाए तो लगभग 15 s और रूको जिससे पिपेट के अन्दर की दीवार पर लगा द्रव भी अनुमापन फ्लास्क में निकल आये। यदि अब भी तुण्ड में कोई बूंद रह जाये तो उसको रहने दो। उस को किसी भी प्रकार जैसे फूंक कर या झटका देकर न निकालो।

सावधानियां– (1) द्रव को पिपेट में से निकालते समय बीकर या फ्लास्क की तली से बहुत ऊंचे नहीं रखना चाहिये नहीं तो नीचे गिरने वाले द्रव के छींटे उछलेंगे और द्रव का आयतन कम हो जायेगा। इसलिए जैसा ऊपर बताया जा चुका है, बर्तन को टेढ़ा करके (चित्र 17.5) पिपेट से फ्लास्क में द्रव निकाल लेना चाहिये।



चित्र 17.5 : पिपेट द्वारा विलयन को अनुमापन फ्लास्क में निकालना

(2) पिपेट से कभी भी गर्म द्रव, तीव्र अम्ल या विषैले पदार्थ नहीं निकालने चाहिये क्योंकि कभी–कभी मुँह से खींचते समय द्रव मुँह में जा सकता है जिससे दुर्घटना हो सकती है।

(3) पिपेट से द्रव निकालते समय कभी भी इधर–उधर मत देखो।

(4) पिपेट में द्रव की सतह चिन्ह के निकट देखने के लिये पिपेट को सीधा (ऊर्ध्वाधर) अवस्था में इस प्रकार पकड़ो की चिन्ह आँख के सामने रहे।

(5) मुँह से द्रव खींचते समय ध्यान रखो कि द्रव खिंचकर मुँह में न चला जाये।

मापक फ्लास्क – यह अंशांकित फ्लास्क या आयतनी फ्लास्क भी कहलाता है यह एक चपटी पेंदी और पतली लम्बी गर्दन का फ्लास्क होता है। इसको बन्द करने के लिये घिसे हुए काँच की खोखली या ठोस 'डाट' काम में लाई जाती है। इसकी गर्दन पर एक गोल चिन्ह खुदा हुआ होता है। जब कोई द्रव इस चिन्ह तक भर दिया जाता है तो उसका आयतन फ्लास्क पर अंकित आयतन के बराबर होता है (चित्र 17.6)। साधारणतः 100 mL, 250 mL,

500 mL, और 1000 mL आयतन वाले फ्लास्क प्रयोग में लाये जाते हैं। इन फ्लास्कों में प्रयोगशाला में प्रामाणिक विलयन बनाया जाता है।

सावधानियां– (1) काम में लाने से पहले यह देख लेना चाहिये कि मापक फ्लास्क का डाट ठीक प्रकार से लगा हुआ है या नहीं। इसमें रखे हुये द्रव को हिलाने से वह बाहर तो नहीं निकलता।

चित्र 17.6 : मापक फ्लास्क

(2) मापक फ्लास्क को कभी भी गर्म मत करो। जिस पदार्थ का विलयन कठिनाई से बनता है उसे बीकर में बाहर ही गर्म करके हिलाकर घोल लो। विलयन ठण्डा होने के बाद ही मापक फ्लास्क में डालों।

(3) जब द्रव चिन्ह तक भर जाये तो उसे बाहर निकालने से पूर्व फ्लास्क की डाट पकड कर, अच्छी प्रकार से हिलाओ ताकि विलयन समांग हो जाये।

अन्य काँच के उपकरणों को साफ करने की विधि उसी प्रकार है जैसा कि ब्यूरेट, पिपेट आदि की। यह पहले ही बताया जा चुका है कि बीकर या अनुमापन फ्लास्क को विलयन से खंगालने की आवश्यकता नहीं है, उन्हें केवल जल से ही बार–बार धो लेते हैं। जिन बोतलों में अम्ल या क्षारक के विलयन दिये जाते हैं, उनको खंगालना आवश्यक है। इस प्रकार काँच को भी खंगालना चाहिए। ड्रॉपर आदि को केवल जल से धोकर सुखा लेना ही पर्याप्त होगा।

17.4 सूचक (Indicator) –

अम्ल–क्षारक अनुमापन के लिए बहुत संख्या में सूचक ज्ञात हैं परन्तु साधारणतः दो पदार्थों का प्रयोग किया जाता है। सूचक की उपस्थिति में विलयन का रंग उसकी अम्लीयता या क्षारकीयता पर निर्भर करता है क्योंकि इन सूचकों की निम्नलिखित विशेषतायें हैं –

(1) ये सूचक अम्लीय तथा क्षारकीयता विलयन में अलग–अलग रंग देते हैं।

(2) अम्लीय या क्षारकीयता माध्यम से क्रमशः क्षारकीयता या अम्लीय माध्यम परिवर्तन होने पर सूचक का रंग बदल जाता है।

17.4.1 : अम्ल और क्षारक की दो श्रेणियां हैं, जो उनकी अम्लीय या क्षारकीय सामर्थ्य पर निर्भर करती है। हाइड्रोक्लोरिक, नाइट्रिक और सल्फ्यूरिक अम्ल प्रबल अम्ल कहलाते हैं। इनकी तुलना में ऐसीटिक अम्ल एक दुर्बल अम्ल है। NaOH और KOH प्रबल क्षारक हैं। इनकी तुलना में धोवन सोडा ($Na_2CO_3.10H_2O$) एक दुर्बल क्षारक है।

17.4.2 : अम्ल क्षारक अनुमापनों में सारणी 17.1 के प्रथम स्तम्भ में ऊपर की ओर लिखे पदार्थ पिपेट में और नीचे की ओर लिखे पदार्थ ब्यूरेट में लेने चाहिए नहीं तो अन्तिम बिन्दु को ज्ञात करने के प्रयास में कठिनाई होगी।

सारणी 17.1

अम्ल–क्षारक अनुमापन के प्रकार	प्रयुक्त सूचक	अनुमापन के प्रारम्भ में सूचक का रंग	अनुमापन के अन्त में सूचक का रंग	अनुमापन के अन्त में विलयन की प्रकृति
प्रबल अम्ल–प्रबल क्षारक	फीनॉल्फ्थेलिन	रंगहीन	गुलाबी	क्षारकीय
दुर्बल क्षारक–प्रबल अम्ल	मेथिल ऑरेंज	पीला	गुलाबी	अम्लीय
दुर्बल अम्ल–प्रबल क्षारक	फीनॉल्फ्थेलिन	रंगहीन	गुलाबी	क्षारकीय
दुर्बल अम्ल–दुर्बल क्षारक	लिटमस	लाल	नीला	क्षारकीय

17.5 आयतनी परिमापन में निम्नलिखित निर्देषों का अनुसरण करना चाहिए –

1. कार्य करने वाली मेज को स्वच्छ एवं शुष्क रखना चाहिए।
2. ब्यूरेट, पिपेट और बोतलों को उनमें भरे जाने वाले विलयनों से दो बार खंगालो। खंगालने से पूर्व पात्र की स्वच्छता की जांच कर लो। खंगालने के लिए केवल 3–4 mL विलयन काम में लो तथा खंगालने के पश्चात् उस विलयन को फेंक दो।
3. ब्यूरेट और बोतलों में विलयन कीप की सहायता से डालो तथा ब्यूरेट में विलयन भरने के पश्चात् कीप को हटा लो। अनुमापन करते समय ब्यूरेट में कीप लगा हुआ नहीं रहना चाहिए।
4. ब्यूरेट में शून्य के चिह्न तक विलयन भरना आवश्यक नहीं है। आपको ब्यूरेट रीडिंग पढ़ने में आसानी हो, ऐसे किसी भी चिह्न तक विलयन भरा जा सकता है परन्तु ब्यूरेट में भरा विलयन अनुमापन हेतु पर्याप्त होना चाहिए।
5. पिपेट के खुले सिरे को तर्जनी उंगली से बन्द करो।
6. प्रत्येक अनुमापन के पश्चात् बीकर को आसुत जल से धोना चाहिए। बीकर को किसी भी विलयन से खंगालना नहीं चाहिए। धोने के पश्चात् बीकर को रुमाल आदि से पोंछना या सुखाना नहीं चाहिए। यदि बीकर में आसुत जल की बूंदें हैं तो रहने दो। बीकर में किसी विलयन का निश्चित आयतन डालने के पश्चात् जल मिलाने से कोई प्रभाव नहीं होगा।

7. बीकर की दीवार की भीतरी सतह पर विलयन की बूंदें लगी हुई नहीं रहनी चाहिए। ब्यूरेट से द्रव निकलने के पश्चात् ब्यूरेट की जेट से लटकी हुई बूंदे भी नहीं छोड़नी चाहिए।
8. ब्यूरेट, पिपेट और बोतलों में भरने से पूर्व विलयन को अच्छी तरह से हिलाना चाहिए जिससे विलयन समांगी हो जाए।
9. अनुमापन करते समय बीकर के विलयन को निरन्तर हिलाते रहना चाहिए। इसके लिए बीकर को लगातार गोल चक्कर में घुमाना चाहिए तथा जहां तक सम्भव हो सके, बीकर को मेज पर से उठाना नहीं चाहिए।
10. अन्तिम बिन्दु पर विलयन को तीव्रता से हिलाओ तथा कुछ क्षणों के लिए उसका निरीक्षण करो। रंग परिवर्तन स्थाई होना चाहिए।
11. प्रथम अनुमापन हमेशा अनुमानित पाठ्यांक बताता है। मान लो कि रंग परिवर्तन 10 और 11 mL के मध्य होता है। द्वितीय अनुमापन में ब्यूरेट से बीकर में लगभग 10 mL विलयन डालो। इसके पश्चात् बूंद–बूंद करके विलयन डालो और प्रत्येक बूंद मिलाने से जो अभिक्रिया हो, उसकी जांच करो। इस प्रकार वह स्थिति ज्ञात करो जहां एक बूंद मिलाने से बीकर के विलयन का स्थिर रंग–परिवर्तन हो जाता है।
12. अन्तिम बिन्दु पर सूचक का रंग परिवर्तन होता है। अन्तिम बिन्दु ज्ञात करने के लिए रंग की तीव्रता पर ध्यान नहीं देना चाहिए।
13. जब तक दो सुसंगत पाठ्यांक न आ जाएं, अनुमापन अपूर्ण होता है। अतः त्रुटि का पता लगाकर अनुमापन दोहराओ।
14. सब पाठ्यांकों को प्रायोगिक कॉपी में लिखो। कागज के टुकड़ों पर पाठ्यांक मत लिखो।
15. मापों की इकाइयां लिखो।
16. यदि कोई पाठ्यांक गलत आ जाए तो कोई हानि नहीं। उसे क्रॉस लगाकर छोड़ सकते हो पर किसी भी स्थिति में उसे बदलने या उसके ऊपर अविलेखन नहीं करना चाहिए। इससे परीक्षक के मन में संदेह उत्पन्न हो सकता है।
17. परिणाम का परिकलन दशमलव तीन अंक तक करना चाहिए। लॉग सारणी से भी सही परिकलना की जा सकती है तथा समय की बचत भी होती है।
18. गणनाएं कॉपी में ही करनी चाहिए तथा कागज के टुकड़ों आदि पर नहीं करनी चाहिए। पाठ्यक्रम में निर्देशित प्रयोगों में प्रयुक्त अम्लों और क्षारकों के विभिन्न नॉर्मलता का विलयन बनाने के लिए उसकी मात्रा या आयतन का विवरण सारणी संख्या 17.2 में दिया गया है –

सारणी 17.2

पदार्थ	पदार्थ की मात्रा प्रति लीटर विलयन के लिए	पदार्थ का आयतन प्रति लीटर विलयन के लिए	नॉर्मलता
ठोस –			
ऑक्सेलिक अम्ल $(COOH)_2\,2H_2O$	63 g		N
सोडियम कार्बोनेट (निर्जल) Anhydrous Na_2CO_3 A.R.	53 g		N
सोडियम हाइड्रॉक्साइड	40 g		N
बोरेक्स (सोडियम टैट्राबोरेट) $Na_2B_4O_3.10H_2O$: A.R.	180.72 g		N
हाइड्रोक्लोरिक अम्ल (आ.घ.1.19)		430 mL	5N
सल्फ्यूरिक अम्ल (आ.घ.1.84)		140 mL	5N
नाइट्रिक अम्ल (आ.घ.1.40)		85 mL	5N

ऐसी अनुमापन क्रिया जिसमें एक पदार्थ का ऑक्सीकरण तथा दूसरे पदार्थ का अपचयन होता है, रेडॉक्स अनुमापन कहते हैं। उदाहरणार्थ – पोटैशियम परमैंग्नेट तथा फैरस अमोनियम सल्फेट का अनुमापन रेडॉक्स अनुमापन है। इसमें पोटैशियम परमैंग्नेट का अपचयन तथा फैरस अमोनियम सल्फेट का ऑक्सीकरण होता है –

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4(NH_4)_2SO_4.6H_2O + 8H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 10(NH_4)_2SO_4 + 68H_2O$$

या

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

17.6 द्विअनुमापन (Double Titration) –

अनुमापन की वह प्रक्रिया जो दो भागों में पूर्ण की जाती है, **द्विअनुमापन** कहलाती है। इस विधि में पहले मानक विलयन द्वारा माध्यमिक विलयन का मानकीकरण किया जाता है। तत्पश्चात् इस मानक माध्यमिक विलयन द्वारा अज्ञात सान्द्रता वाले विलयन की सान्द्रता ज्ञात की जाती है।

17.7 पोटैषियम परमैंग्नेट द्वारा Fe (II) का अनुमापन–

अम्लीकरण (Acidification) – पोटैशियम परमैंग्नेट प्रबल ऑक्सीकारक है। Fe (II) जैसे अपचायकों के अनुपामन हेतु इसे अम्लीय माध्यम में लेते हैं। अम्लीय माध्यम के लिए केवल सल्फ्यूरिक अम्ल का ही प्रयोग किया जाता है। नाइट्रिक अम्ल स्वयं प्रबल ऑक्सीकारक होने के कारण प्रयुक्त नहीं किया जाता

तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल निम्नलिखित प्रकार अभिक्रिया कर लेता है –

$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$$

सूचक (Indicator) – पोटैशियम परमैंग्नेट का जलीय विलयन बैंगनी होता है तथा अन्तिम बिन्दु पर गुलाबी हो जाता है अतः इसके अनुमापन में किसी अन्य सूचक की आवश्यकता नहीं रहती। यह स्वयंसूचक (Self Indicator) का कार्य करता है।

प्रयोग–1

उद्देष्य – बोतल 'B' में दिए गए विलयन में क्रिस्टलीय फैरस अमोनियम सल्फेट की सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में ज्ञात कीजिये। इसके लिए आपको बोतल 'A' में 6.4245 g प्रति 500 mL सान्द्रता का क्रिस्टलीय फैरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन दिया गया है। आपको पोटैशियम परमैंग्नेट का माध्यमिक विलयन भी दिया गया है।

(i) आवष्यक सामग्री – अनुमापन सेट, $KMnO_4$ का माध्यमिक विलयन, फैरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन (बोतल A) तथा अज्ञात विलयन (बोतल B), तनु H_2SO_4।

(ii) सिद्धान्त – तनु H_2SO_4 से अम्लीकृत फैरस अमोनियम सल्फेट का अनुमापन पोटैशियम परमैंग्नेट के विलयन से सामान्य कमरे के ताप पर किया जाता है। अन्तिम बिन्दु पर अनुमापन फ्लास्क में गुलाबी रंग आ जाता है। सम्पन्न होने वाली आयनिक अभिक्रिया निम्नलिखित है –

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

(iii) विधि –

(1) ब्यूरेट को माध्यमिक विलयन ($KMnO_4$) से खंगालकर भर लें।

(2) 20 mL के पिपेट से फैरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन (बोतल A) फ्लास्क में लें। इसमें लगभग 10 mL तनु H_2SO_4 डालें।

(3) फ्लास्क के विलयन में ब्यूरेट से तब तक $KMnO_4$ विलयन मिलायें जब तक कि हल्का गुलाबी रंग न आ जाए। पाठ्यांक को सारणी में लिखें तथा सुसंगत पाठ्यांक आने तक अनुमापन को दोहराते रहें।

(4) द्वितीय अनुमापन अज्ञात विलयन (बोतल B) तथा माध्यमिक विलयन ($KMnO_4$) के मध्य उपरोक्त प्रथम अनुमापन के समान ही सुसंगत पाठ्यांक आने तक दोहराएं।

(iv) प्रेक्षण सारणी – (अ) फैरस अमोनियम सल्फेट के मानक विलयन तथा पोटैशियम परमैंग्नेट के माध्यमिक विलयन के मध्य अनुमापन –

क्र. सं.	पिपेट द्वारा लिए गए फैरस अमोनियम सल्फेट विलयन का आयतन (mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		प्रयुक्त $KMnO_4$ का आयतन (B - A) (mL)	$KMnO_4$ का सुसंगत आयतन (mL)
		प्रारंभिक (A)	अंतिम (B)		
1.	20	0.0	19.5	19.5	
2.	20	0.0	19.4	19.4	19.4
3.	20	0.0	19.4	19.4	

(ब) अज्ञात फैरस अमोनियम सल्फेट विलयन तथा माध्यमिक (पोटेशियम परमैंग्नेट) के मध्य अनुमापन –

क्र. सं.	पिपेट द्वारा लिए गए फैरस अमोनियम सल्फेट विलयन का आयतन (mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		प्रयुक्त $KMnO_4$ का आयतन (B - A) (mL)	$KMnO_4$ का सुसंगत आयतन (mL)
		प्रारंभिक (A)	अंतिम (B)		
1.	20	0.0	19.9	19.9	
2.	20	0.0	18.8	18.8	18.8
3.	20	0.0	18.8	18.8	

(v) गणना – (अ) फैरस अमोनियम सल्फेट (FAS) के मानक विलयन की नॉर्मलता –

$$\text{नॉर्मलता} = \frac{\text{सान्द्रता } gL^{-1}}{\text{तुल्यांकी भार}}$$

FAS की सान्द्रता = 6.4245 g/500 mL या
2 x 6.4245 g/L
FAS का तुल्यांकी भार = 392

अतः FAS के मानक विलयन की नॉर्मलता $= \frac{2 \times 6.4245}{392} N$

(ब) मानक FAS विलयन तथा माध्यमिक विलयन के मध्य अनुमापन –

सूत्र – $N_1V_1 = N_2V_2$

जहां N_1 = मानक FAS विलयन की नॉर्मलता $= \frac{2 \times 6.4245}{392} N$

V_1 = मानक FAS विलयन का प्रयुक्त आयतन = 20 mL
N_2 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन की नॉर्मलता = ?
V_2 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन का प्रयुक्त आयतन = 19.4 mL

$$N_2 = \frac{N_1V_1}{V_2} = \frac{2 \times 6.4245}{392.16} \times \frac{20}{19.4} N$$

(स) अज्ञात FAS विलयन तथा माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन के मध्य अनुमापन –

सूत्र – $N_3V_3 = N_4V_4$
जहां N_3= अज्ञात FAS विलयन की नॉर्मलता = ?
V_3 = अज्ञात FAS विलयन का प्रयुक्त आयतन = 20 mL
N_4 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन की नॉर्मलता = N_2
V_4 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन का प्रयुक्त आयतन = 18.8 mL

$$N_3 = \frac{N_4V_4}{V_3} = \frac{2.64245}{392.16} \times \frac{20}{19.4} \times \frac{18.8}{20} N$$

$$= \frac{2.64245}{392.16} \times \frac{18.8}{19.4} N$$

(द) अज्ञात FAS विलयन की सान्द्रता –
सूत्र – सान्द्रता (g/L) = नॉर्मलता x तुल्यांकी भार
यहां, अज्ञात FAS विलयन की नॉर्मलता = N_3
FAS का तुल्यांकी भार = 392.16

अतः अज्ञात FAS विलयन की सान्द्रता =

$$\frac{2 \times 6.4245}{392.16} \times \frac{18.8}{19.4} \times 392.16 = \frac{2 \times 6.4245 \times 18.8}{19.4} N$$

$$= 12.4516 \text{ g/L}$$

(vi) परिणाम – बोतल 'B' में दिए गए अज्ञात फैरस अमोनियम सल्फेट की सान्द्रता 12.4516 g/L है।

प्रयोग–2

उद्देष्य – बोतल 'B' में दिए गए विलयन में क्रिस्टलीय फैरस अमोनियम सल्फेट की सान्द्रता g/500 mL में ज्ञात कीजिये। इसके लिए आपको बोतल 'A' में 0.033 N नॉर्मलता का क्रिस्टलीय फैरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन दिया गया है। आपको पोटैशियम परमैंगनेट का माध्यमिक विलयन भी दिया गया है जो 1.06 g/L घोलकर बनाया गया है।

(i) आवष्यक सामग्री – अनुमापन सेट, $KMnO_4$ का माध्यमिक विलयन, फैरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन (बोतल A) तथा अज्ञात विलयन (बोतल B), तनु H_2SO_4।

(ii) सिद्धान्त – तनु H_2SO_4 से अम्लीकृत फैरस अमोनियम सल्फेट का अनुमापन पोटैशियम परमैंग्नेट के विलयन से कक्ष के ताप पर किया जाता है। अन्तिम बिन्दु पर अनुमापन फ्लास्क में गुलाबी रंग आ जाता है। सम्पन्न होने वाली आयनिक अभिक्रिया निम्नलिखित है –

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

(iii) विधि –

(1) ब्यूरेट को माध्यमिक विलयन ($KMnO_4$) से खंगालकर भर लें।

(2) 20 mL के पिपेट से फैरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन (बोतल A) फ्लास्क में लें। इसमें लगभग 10 mL तनु H_2SO_4 डालें।

(3) फ्लास्क के विलयन में ब्यूरेट से तब तक $KMnO_4$ विलयन मिलायें जब तक कि हल्का गुलाबी रंग न आ जाए। पाठ्यांक को सारणी में लिखें तथा सुसंगत पाठ्यांक आने तक अनुमापन को दोहराते रहें।

(4) द्वितीय अनुमापन अज्ञात विलयन (बोतल B) तथा माध्यमिक विलयन ($KMnO_4$) के मध्य उपरोक्त प्रथम अनुमापन के समान ही सुसंगत पाठ्यांक आने तक दोहराएं।

(iv) प्रेक्षण सारणी – (अ) मानक विलयन तथा माध्यमिक विलयन के मध्य अनुमापन –

क्र. सं.	मानक FAS विलयन का प्रयुक्त आयतन (mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन का प्रयुक्त आयतन (mL)	$KMnO_4$ का सुसंगत आयतन (mL)
		प्रारंभिक (A)	अंतिम (B)		
1.	20	0.0	19.9	19.9	
2.	20	0.0	19.7	19.7	19.7
3.	20	0.0	19.7	19.7	

(ब) अज्ञात फैरस अमोनियम सल्फेट विलयन तथा माध्यमिक (पोटैशियम परमैंग्नेट) के मध्य अनुमापन –

क्र. सं.	अज्ञात FAS विलयन का प्रयुक्त आयतन (mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन का प्रयुक्त आयतन (mL)	$KMnO_4$ का सुसंगत आयतन (mL)
		प्रारंभिक (A)	अंतिम (B)		
1.	20	0.0	19.1	19.1	
2.	20	0.0	18.8	18.8	18.8
3.	20	0.0	18.8	18.8	

(v) गणना – (अ) मानक FAS विलयन तथा माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन के मध्य अनुमापन –
सूत्र – $N_1V_1 = N_2V_2$ जहां,
N_1= मानक FAS विलयन की नॉर्मलता = 0.033 N
V_1 = मानक FAS विलयन का आयतन = 20 mL
N_2 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन की नॉर्मलता = ?
V_2 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन का प्रयुक्त आयतन
= 19.7 mL

$$N_2 = \frac{N_1V_1}{V_2} = \frac{0.033 \times 20}{19.7} N$$

(ब) अज्ञात FAS विलयन तथा माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन के

मध्य अनुमापन –

सूत्र – $N_3V_3 = N_4V_4$ जहां,

N_3= अज्ञात FAS विलयन की नॉर्मलता = ?

V_3 = अज्ञात FAS विलयन का प्रयुक्त आयतन = 20 mL

N_4 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन की नॉर्मलता = N_2

V_4 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन का प्रयुक्त आयतन = 18.8 mL

$$N_3 = \frac{N_4V_4}{V_3} = \frac{0.033 \times 20}{19.7} \times \frac{18.8}{20} N = \frac{0.033 \times 18.8}{19.7} N$$

(स) अज्ञात FAS विलयन की सान्द्रता –

सूत्र – सान्द्रता (g/L) = नॉर्मलता x तुल्यांकी भार

$$\frac{0.033 \times 18.8}{19.7} \times 392 = 12.3500 \text{ g/L}$$

(द) अज्ञात FAS विलयन की सान्द्रता g/500 mL में –

$$= \frac{\text{सान्द्रता g/L}}{2}$$

$$= \frac{12.3500}{2} = 6.1750 \text{ g/500 mL}$$

(vi) परिणाम – बोतल 'B' में दिए गए अज्ञात फैरस अमोनियम सल्फेट विलयन की सान्द्रता 6.1750 g/500 mL है।

प्रयोग–3

उद्देष्य – हरा कसीस के एक नमूने में क्रिस्टलीय फैरस सल्फेट की प्रतिशतता ज्ञात कीजिये जिसका विलयन बोतल B में 12.0 g/L नमूने को घोलकर बनाया गया है। इसके लिए आपको बोतल A में 6.3245 g/500 mL सान्द्रता का क्रिस्टलीय फैरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन दिया गया है। आपको $KMnO_4$ का माध्यमिक विलयन भी दिया गया है जो लगभग N/30 सान्द्रता का है।

(i) आवष्यक सामग्री – अनुमापन सेट, तनु H_2SO_4, $KMnO_4$ का माध्यमिक विलयन, फैरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन (बोतल A) तथा अज्ञात विलयन (बोतल B)।

(ii) सिद्धान्त – तनु H_2SO_4 से अम्लीकृत फैरस अमोनियम सल्फेट का अनुमापन पोटैशियम परमैंग्नेट के विलयन से कक्ष के ताप पर किया जाता है। अन्तिम बिन्दु पर अनुमापन फ्लास्क में गुलाबी रंग आ जाता है। सम्पन्न होने वाली आयनिक अभिक्रिया निम्नलिखित है –

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

(iii) विधि –

(1) ब्यूरेट को माध्यमिक विलयन ($KMnO_4$) से खंगालकर भर लें।

(2) 20 mL के पिपेट से फैरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन (बोतल A) फ्लास्क में लें। इसमें लगभग 10 mL तनु H_2SO_4 डालें।

(3) फ्लास्क के विलयन में ब्यूरेट से तब तक $KMnO_4$ विलयन मिलायें जब तक कि हल्का गुलाबी रंग न आ जाए। पाठ्यांक को सारणी में लिखें तथा सुसंगत पाठ्यांक आने तक अनुमापन को दोहराते रहें।

(4) द्वितीय अनुमापन अज्ञात विलयन (बोतल B) तथा माध्यमिक विलयन ($KMnO_4$) के मध्य उपरोक्त प्रथम अनुमापन के समान ही सुसंगत पाठ्यांक आने तक दोहराएं।

(iv) प्रेक्षण सारणी – (अ) मानक विलयन तथा माध्यमिक विलयन के मध्य अनुमापन –

क्र. सं.	मानक FAS विलयन का प्रयुक्त आयतन (mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन का प्रयुक्त आयतन (mL)	$KMnO_4$ का सुसंगत आयतन (mL)
		प्रारंभिक (A)	अंतिम (B)		
1.	20	0.0	20.0	20.0	
2.	20	0.0	19.5	19.5	19.5
3.	20	0.0	19.5	19.5	

(ब) अज्ञात फैरस अमोनियम सल्फेट विलयन तथा माध्यमिक विलयन के मध्य अनुमापन –

क्र. सं.	अज्ञात फैरस सल्फेट FS विलयन का प्रयुक्त आयतन (mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन का प्रयुक्त आयतन (mL)	$KMnO_4$ का सुसंगत आयतन (mL)
		प्रारंभिक (A)	अंतिम (B)		
1.	20	0.0	19.0	19.0	
2.	20	0.0	18.5	18.5	18.5
3.	20	0.0	18.5	18.5	

(v) गणना – (अ) मानक FAS विलयन तथा माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन के मध्य अनुमापन –

सूत्र – $N_1V_1 = N_2V_2$ जहां,

N_1= मानक FAS विलयन की नॉर्मलता = $\frac{2 \times 6.3245}{392}$

V_1 = मानक FAS विलयन का आयतन = 20 mL

N_2 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन की नॉर्मलता = ?

V_2 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन का प्रयुक्त आयतन = 19.5 mL

$$N_2 = \frac{N_1V_1}{V_2} = \frac{2 \times 6.3245}{392} \times \frac{20}{19.5} N$$

(ब) अज्ञात फैरस सल्फेट (FS) विलयन तथा माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन के मध्य अनुमापन –

सूत्र – $N_3V_3 = N_4V_4$ जहां,

N_3= अज्ञात FS विलयन की नॉर्मलता = ?

V_3 = अज्ञात FS विलयन का प्रयुक्त आयतन = 20 mL

N_4 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन की नॉर्मलता = N_2

V_4 = माध्यमिक $KMnO_4$ विलयन का प्रयुक्त आयतन = 18.5 mL

$$N_3 = \frac{N_4V_4}{V_3} = \frac{2 \times 6.3245}{392} \times \frac{20}{19.5} \times \frac{18.5}{20} N$$

$$= \frac{2 \times 6.3245}{392} \times \frac{18.5}{19.5} N$$

(स) फैरस सल्फेट की सान्द्रता –

सूत्र – सान्द्रता (g/L) = नॉर्मलता x तुल्यांकी भार

$$= \frac{2 \times 6.3245}{392} \times \frac{18.5}{19.5} \times 278 = 8.5069 \text{ g/L}$$

(द) हरा कसीस के नमूने में क्रिस्टलीय फैरस सल्फेट की प्रतिशतता–

$$\text{FS की प्रतिशतता} = \frac{\text{FS की सान्द्रता g/L}}{\text{हरा कसीस नमूने की मात्रा}} \times 100$$

$$= \frac{8.5069}{12} \times 100 = 70.89\%$$

(vi) परिणाम – बोतल 'B' में दिए गए हरा कसीस नमूने के विलयन में क्रिस्टलीय फैरस सल्फेट 70.89% प्रतिशत है।